

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20620071150893

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

微纳米磁性材料的合成与表征

Synthesis and Characterization of Micro- and
Nanostructured Magnetic Materials

梁汉锋

指导教师姓名: 王 周 成 教授

专 业 名 称: 生 物 化 工

论文提交日期: 2010 年 月

论文答辩时间: 2010 年 月

学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2010 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要

微纳米结构磁性材料是一类非常重要的无机功能材料。基于其在电子、航天、生物医药等领域潜在应用前景，近年来有关微纳米结构磁性材料的制备及性能表征已成为磁学领域的研究热点之一。设计开发具有独特形貌的微纳米磁性材料，并对其磁性能及相关应用进行研究，是科研工作者努力实现的目标。本论文通过合成工艺设计，制备了多种不同形貌的微纳米磁性材料，并对其形成机理和相关磁性能作了较为系统的研究。主要研究内容如下：

1、苄基醚溶液中，以油酸、油胺为表面活性剂，1,2-十六二醇作为“分解促进剂”，分解乙酰丙酮铁及乙酰丙酮锰(II)前驱体，制备得到 9 nm 的铁酸锰纳米颗粒。通过控制“分解促进剂”的用量及表面活性剂的种类，制备得到不同粒径和形貌的铁酸锰纳米颗粒。综合分析各种反应条件和反应产物，探讨了不同形貌的铁酸锰的形成机制。

2、合成了两种 pH 依赖的硅壳及氨基硅壳磁性纳米吸附剂，并将其用于吸附牛血清白蛋白。考察了溶液酸碱度及溶液离子强度对两种磁性材料吸附牛血清白蛋白性能的影响。实验结果发现氨基硅壳磁性纳米粒子的吸附效果要好于硅壳磁性纳米粒子，这可能是由于其表面的氨基与牛血清白蛋白发生了化学键合。

3、通过简单的水热过程，以硫酸亚铁铵，氯化锰和氢氧化钠为起始原料，在柠檬酸三钠存在的情况下，制备得到了铁酸锰纳米板。通过改变初始铁盐及表面活性剂，进一步制备得到了铁酸锰立方体及八面体，并对这三种结构的形成机理和磁性能进行了研究。

4、通过简单的水热过程，以铁氰化钾和氢氧化钠为起始原料，尿素作为表面活性剂制备得到了花状三氧化二铁。研究了反应持续时间，氢氧化钠的浓度对样品形貌的影响。通过改变表面活性剂的种类，进一步制备得到球状及柱状的三氧化二铁，对不同形貌的三氧化二铁的形成机理进行了讨论，并研究了相应的磁性能。

关键词：微纳米结构，磁性材料，形貌，形成机理，磁性性能

Abstract

The synthesis, characterization and magnetic properties of micro- and nano-structured magnetic materials have become a hot topic in magnetism research areas and are attracting a growing interest because of the potential applications such as electron, aerospace, biology and medicine, et al. Attentions have been paid to the studies of the synthesis and magnetic properties of those magnetic materials with uniform morphologies. In this dissertation, many efforts have been made to design and synthesize micro- and nanostructured magnetic materials. The formation mechanisms and magnetic properties of these materials have also been systematically studied. The main contents are given as follows:

1. Monodispersed MnFe_2O_4 nanoparticles were prepared by using $\text{Fe}(\text{acac})_3$ and $\text{Mn}(\text{acac})_2$ as precursor in the thermal decomposing reaction. Cube-like and cubooctahedron-like MnFe_2O_4 nanoparticles were synthesized by using different surfactant. Control over the morphology of these nanoparticles was realized by using different surfactants under otherwise similar reaction conditions. The result suggests the shape-controlled growth mechanism that the role of the surfactant may selective capping and external reaction rate are important to determine the final shape of nanocrystals.

2. Two kinds of pH-dependent magnetic nanoadsorbent based on silica-coated MnFe_2O_4 nanoparticles (SMNPs) and amino-modified silica-coated MnFe_2O_4 nanoparticles (AS-MNPs) have been synthesized using sol-gel method. These nanoadsorbents were used to adsorb bovine serum albumin (BSA). The adsorption capacity of BSA largely depended on the pH and ionic strength of solution. In the best result, BSA was adsorbed on AS-MNPs at a high value of 164 mg g^{-1} , which is much higher than that of SMNPs (100 mg g^{-1}). This may due to the increased surface amino that can be conjugated to BSA by a chemical bond and the electrostatic attraction between BSA and magnetic nanoparticles.

3. MnFe_2O_4 nanoplates have been successfully prepared by a hydrothermal synthetic route based on the reaction between ammonium ferrous sulfate, manganese chloride and sodium hydroxide with sodium citrate as surfactant. Cubic and octahedral MnFe_2O_4 nanostructures can be obtained by simply changing the initial

reactant and surfactant. The formation mechanism and magnetic properties of the hematite superstructures have been investigated.

4. Novel flower-like, spherical and prismatic Fe_2O_3 microstructures were successfully prepared by a simple hydrothermal route. The influence of synthetic conditions on the morphology, structures and magnetic properties of the Fe_2O_3 were systematically investigated. The possible formation processes of the Fe_2O_3 with different structures and morphologies were proposed.

Key words: Micro- and nanostructures, magnetic materials, morphology, formation mechanism, magnetic properties

目 录

摘 要	I
Abstract.....	III
第一章 微纳米磁性材料的研究进展	1
1.1 引言.....	1
1.2 微纳米磁性材料的性质	3
1.2.1 小尺寸效应.....	3
1.2.2 表面与界面效应.....	3
1.2.3 量子尺寸效应.....	4
1.2.4 宏观量子隧道效应.....	4
1.2.5 特殊的磁性能.....	5
1.3 微纳米磁性材料的应用	7
1.4 微纳米磁性材料的合成	9
1.4.1 化学共沉淀法.....	9
1.4.2 溶胶-凝胶法	10
1.4.3 微乳液法.....	10
1.4.4 高温分解法.....	11
1.4.5 水/溶剂热法	11
1.4.6 模板法.....	12
1.5 纳米晶合成的调控因素分析	12
1.5.1 成核与生长过程控制.....	13
1.5.2 表面活性剂的影响.....	14
1.5.3 单体浓度的影响.....	15
1.6 论文选题思路及研究内容	16
1.7 研究中所用的试剂、仪器及分析设备	18
1.7.1 实验试剂.....	18
1.7.2 实验仪器.....	18

1.7.3 表征设备.....	18
参考文献	20
第二章 单分散 MnFe_2O_4 纳米粒子的制备和研究	29
2.1 引言.....	29
2.2 实验部分	30
2.3 结果与讨论	30
2.3.1 MnFe_2O_4 纳米晶的表征.....	30
2.3.2 十六烷二醇剂量对粒径的影响.....	32
2.3.3 表面活性剂对纳米晶形貌的影响.....	33
2.3.4 不同形貌可能的形成机理.....	35
2.3.5 样品的室温磁性能分析.....	37
2.4 本章小结	38
参考文献	39
第三章 硅壳磁性纳米粒子吸附牛血清白蛋白	41
3.1 引言.....	41
3.2 实验部分	42
3.2.1 磁性 MnFe_2O_4 纳米粒子 (MNPs) 的制备.....	42
3.2.2 硅壳磁性 MnFe_2O_4 纳米粒子 (S-MNPs) 的制备	42
3.2.3 氨基硅壳磁性 MnFe_2O_4 纳米粒子 (AS-MNPs) 的制备	42
3.2.4 两种硅壳磁性粒子对 BSA 吸附性能考察.....	43
3.3 结果与讨论	44
3.3.1 磁性粒子的表征.....	44
3.3.2 两种硅壳磁性粒子对 BSA 的吸附性能考察.....	48
3.4 小结.....	53
参考文献	54
第四章 不同形貌的 MnFe_2O_4 纳米粒子的水热合成	57
4.1 引言.....	57
4.2 MnFe_2O_4 纳米板的水热合成与表征.....	58
4.2.1 实验部分.....	58
4.2.2 样品的 XRD、FT-IR 和 FESEM 分析	58
4.2.3 样品的 TEM、HRTEM 和 SAED 分析.....	59

4.2.4 制备条件对产物形貌的影响.....	60
4.2.5 样品的室温磁性能分析.....	65
4.3 MnFe_2O_4 立方体的水热合成与表征.....	65
4.3.1 实验部分.....	65
4.3.2 样品表征.....	66
4.3.3 反应机理.....	68
4.3.4 样品的室温磁性能分析.....	70
4.4 本章小结	70
参考文献	72
第五章 三氧化二铁三维超结构的制备和表征.....	77
5.1 引言.....	77
5.2 花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的水热合成及表征	78
5.2.1 实验部分.....	78
5.2.2 样品的 XRD、FT-IR 和 FESEM 分析	78
5.2.3 样品的 TEM、HRTEM 和 SAED 分析.....	80
5.2.4 制备条件对样品形貌的影响.....	81
5.2.5 样品的室温磁性能分析.....	86
5.3 球状及柱状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的水热合成及表征	87
5.3.1 实验部分.....	87
5.3.2 球状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 结构和形貌的表征	87
5.3.3 制备条件对样品形貌的影响.....	89
5.3.4 柱状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 结构和形貌的表征	92
5.3.5 样品的室温磁性能分析.....	95
5.4 本章小结	96
参考文献	97
第六章 全文总结与展望	101
6.1 结论.....	101
6.2 存在问题及未来工作建议	102
攻读硕士期间发表的论文	103
致 谢	105

Table of Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Research progress of micro/nanostructured magnetic materials	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Properties of micro/nanostructured magnetic materials	3
1.2.1 Small size effect	3
1.2.2 Surface and interface effect	3
1.2.3 Quantum size effect	4
1.2.4 Macroscopic quantum tunneling effect.....	4
1.2.5 Unique magnetic properties	5
1.3 Application of micro/nanostructured magnetic materials	7
1.4 Synthesis of micro/nanostructured magnetic materials	9
1.4.1 Chemical coprecipitation method	9
1.4.2 Sol-gel process	10
1.4.3 Microemulsion method	10
1.4.4 Pyrolysis method.....	11
1.4.5 Hydro/Solvothermal process.....	11
1.4.6 Template synthesis.....	12
1.5 Key factors in synthesis of nanocrystals	12
1.5.1 Nucleus formation and growth.....	13
1.5.2 Influence of surfactant	14
1.5.3 Influence of monomer concentration	15
1.6 Research contents.....	16
1.7 Materials and instruments	18
1.7.1 Materials	18
1.7.2 Instruments.....	18
1.7.3 Equipments for characterization	18
References.....	20
Chapter 2 Synthesis and characterization of monodispersed MnFe₂O₄ nanoparticles	29
2.1 Introduction.....	29

2.2 Experimental section	30
2.3 Results and discussion	30
2.3.1 Characterization of MnFe_2O_4 nanocrystals.....	30
2.3.2 Effect of 1,2-hexadecanediol on particle size	32
2.3.3 Effect of surfactant on morphology	33
2.3.4 Formation mechanism.....	35
2.3.5 Magnetic properties	37
2.4 Conclusions.....	38
References.....	39
Chapter 3 Adsorption of BSA on functionalized silica coated magnetic MnFe_2O_4 nanoparticles.....	41
3.1 Introduction.....	41
3.2 Experimental section	42
3.2.1 Synthesis of MnFe_2O_4 nanoparticles	42
3.2.2 Synthesis of silica coated MnFe_2O_4 nanoparticles (SMNPs)	42
3.2.3 Synthesis of amino-modified SMNPs (AS-MNPs)	42
3.2.4 Absorption studies	43
3.3 Results and discussion	44
3.3.1 Characterizations.....	44
3.3.2 Adsorption performance	48
3.4 Conclusions.....	53
References.....	54
Chapter 4 Hydrothermal synthesis of MnFe_2O_4 nanopartilces with different structures	57
4.1 Introduction.....	57
4.2 Hydrothermal synthesis of MnFe_2O_4 nanoparticles	58
4.2.1 Experimental section.....	58
4.2.2 XRD, FT-IR and FESEM analysis.....	58
4.2.3 TEM、HRTEM and SAED analysis	59
4.2.4 Effect of growth conditions on morphology	60
4.2.5 Magnetic properties	65
4.3 Hydrothermal synthesis of MnFe_2O_4 cubes.....	65
4.3.1 Experimental section.....	65
4.3.2 Characterizations.....	66
4.3.3 Formation mechanism.....	68

4.3.4	Magnetic properties	70
4.4	Conclusions	70
	References	72
Chapter 5 Synthesis and characterization of ferric oxide with different structures		77
5.1	Introduction	77
5.2	Hydrothermal synthesis of flower-like α -Fe ₂ O ₃	78
5.2.1	Experiment section	78
5.2.1	XRD, FT-IR and FESEM analysis	78
5.2.3	TEM, HRTEM and SAED analysis	80
5.2.4	Effect of growth conditions on morphology	81
5.2.5	Magnetic properties	86
5.3	Hydrothermal synthesis of α -Fe ₂ O ₃ spheres and cylinder	87
5.3.1	Experimental section	87
5.3.2	Characterizations	87
5.3.3	Effect of growth conditions on morphology	89
5.3.4	Structure and morphology of α -Fe ₂ O ₃ cylinder	92
5.3.5	Magnetic properties	95
5.4	Conclusions	96
	References	97
Chapter 6 Conclusions and prospects for further investigation ...		101
6.1	Conclusions	101
6.2	Prospects for further investigation	102
	Publications	103
	Acknowledgements	105

第一章 微纳米磁性材料的研究进展

1.1 引言

人类对宏观世界和微观世界的探索和认知随着科学技术的发展而日愈更新，大到对整个宇宙的探索，小到对原子、原子内的原子核和电子、以及更小的基本粒子。然而，在微观和宏观之间的介观领域，一些材料出现了具有不同于两者性质的一些特殊现象。一般的，人们把这种尺寸在 1-100 nm 材料称为纳米材料^[1]，详见示意图 1.1^[2]。而其研究处于多学科的交叉范围，从原子物理、凝聚态物理、量子化学，到表面与胶体化学、材料科学、生物医学等，形成了一门新的研究领域—纳米科技。纳米科技的兴起和发展日益受到人们的广泛关注，并逐渐成为最为活跃的前沿学科领域。纳米科技不仅可以使科学家在纳米尺度上发现新现象、新规律，建立新理论，而且还将带来一场工业革命，成为 21 世纪经济增长的新动力。正如著名的化学家、诺贝尔奖获得者 Richard Smalley 所说的那样：“21 世纪将是一个不可思议的世纪。人们将能够在原子的尺度上构造物质，这些纳米的小玩意将会给我们的整个工业社会和生活环境带来革命性的变化。”

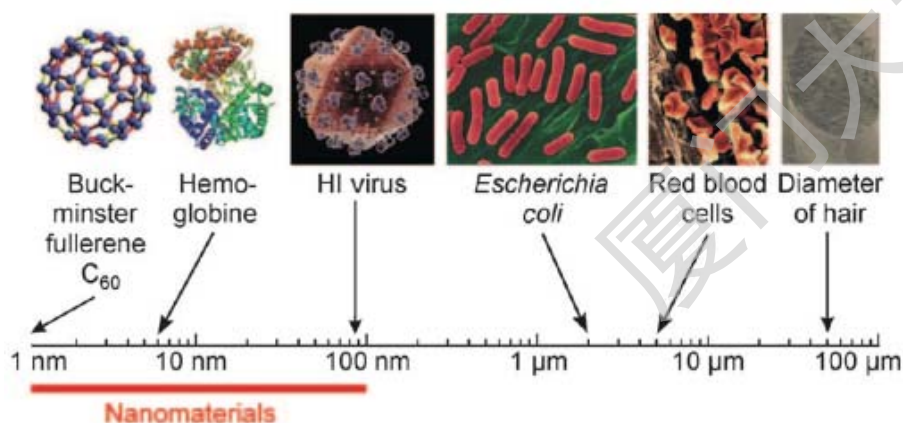


图 1.1 纳米材料尺度示意图^[2]

Fig. 1.1 Length scale for classify nanomaterials.

纳米材料是纳米科技发展的重要基础。纳米材料概念的提出是人类科学技术史上的里程碑，在过去短短的几十年里，对纳米材料的合成与性质的表征研究正方兴未艾；纳米材料在物理、化学性质上表现出的不同于常规材料的奇异特性在催化、滤光吸收、医药、磁介质和新型材料等方面具有的广阔的应用前景，已经吸引了全世界愈来愈多的科学工作者加入到这一研究领域。按维数，纳米材料可以分为 3 类^[3]：①零维材料，又称量子点，指在空间三维尺度均在纳米尺寸范围，如纳米尺度的颗粒、原子团簇、人造超原子、纳米尺寸的孔洞等；②一维材料，又称量子线，指在空间有两个维度处于纳米尺度范围，如纳米线、纳米棒、纳米管、纳米带等；③二维材料，又称量子阱，指在三维空间中有一维在纳米尺度，如超薄膜、多层膜、超晶格等。图 1.2 给出了各维度下一些纳米材料的形貌示意图^[4]。

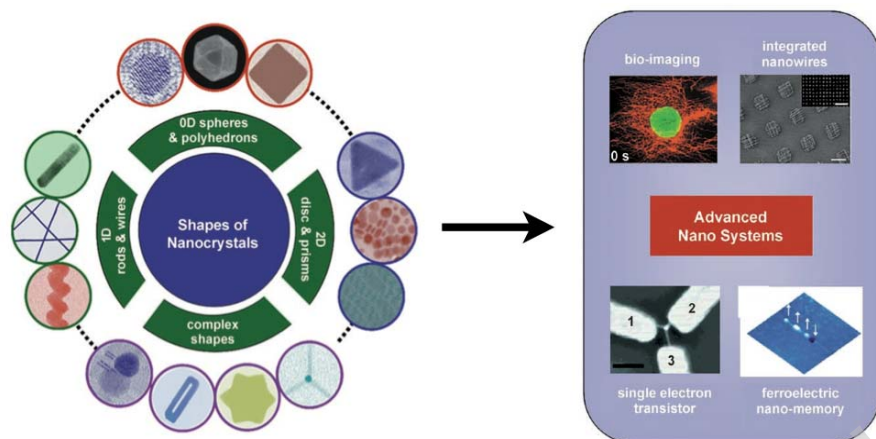


图 1.2 各维度纳米材料示意图^[4]

Fig. 1.2 Representative shapes of inorganic nanocrystals developed to date.

根据纳米材料的聚集状态，其又可以分成两类：纳米相（纳米颗粒）材料和纳米结构材料。前者即为通常所说的分散的纳米颗粒，它处在原子团簇和宏观物体交界的过渡区域，是研究纳米材料的基础，后者则对应于基本构筑单元在纳米尺度范围，具有复合结构的材料。纳米材料区别于体相材料的一个重要标志就在于它们是否具有自身独特的性能。随着纳米结构材料的不断发展，其研究内涵不断拓宽，研究对象也不断丰富，已不仅仅涉及到纳米粒子，纳米

线, 纳米薄膜等实体材料, 而且也涉及到含有无实体的纳米空间的材料(微孔和介孔材料等)和有序纳米结构及其组装体系材料。对于纳米组装体系, 不仅包含了纳米单元的实体组元, 而且还包括支撑它们的具有纳米尺度空间的基体。纳米材料科学与技术的发展带来了很多新的问题, 它涉及许多未知的过程及新奇的现象, 很难用传统的物理、化学理论进行解释, 从某种意义上来说, 纳米材料研究的进展势必把物理、化学领域的许多学科推向一个新的层次, 也会给 21 世纪物理、化学研究带来新的机遇^[5]。

1.2 微纳米磁性材料的性质

微纳米(结构)磁性材料是微纳米(结构)材料的一个重要分支, 是 20 世纪 70 年代后逐步产生、发展起来的一种新型功能材料。微纳米(结构)磁性材料通常是指材料的特征尺寸在 1–100 nm 之间的(准)零维微粉、一维纤维(棒、丝、线、管等)、二维超细薄膜或由它们组成的三维空间排列的固态或液态磁性材料。当磁性材料的特征尺寸达到纳米级时, 其本身和由它所构成的纳米固体主要具备显著的表面与介面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应, 因而在宏观上表现出奇异的力学、电学、磁学、光学、热学和化学等特性^[6–11]。

1.2.1 小尺寸效应

当粒子的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时, 周期性的边界条件将被破坏, 声、光、电、磁、热力学等特性均会随尺寸的变化而变化, 呈现出小尺寸效应^[12,13]。例如, 光吸收显著增加并产生吸收峰的偏移; 磁有序态向磁无序态、超导相向正常相转变等。纳米粒子的这些小尺寸效应为实用技术开拓了新领域。例如, 纳米尺寸的强磁性粒子(Fe-Co 合金、铁的氧化物等), 当粒子处于单畴临界尺寸时, 具有很高的矫顽力, 可制成磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票等; 而当粒子处于单畴尺寸以下时则具有超顺磁性, 可以制成磁性液体, 广泛地应用于电声器件、阻尼器件、润滑、选矿等领域。

1.2.2 表面与界面效应

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕